

530388
10/530388

(12)特許協力条約に基づいて公開された発明 PCT/PTO 06 APR 2005

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月13日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/039887 A1

(51) 国際特許分類: C08L 67/00

(KADOKURA, Mamoru) [JP/JP]; 〒671-1242 兵庫県姫路市網干区浜田1004-33 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013761

(22) 国際出願日: 2003年10月28日 (28.10.2003)

(74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番2号 N S ビル Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-314667
2002年10月29日 (29.10.2002) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 砂川 武宣 (SUNAGAWA, Takenobu) [JP/JP]; 〒561-0872 大阪府豊中市寺内2-2-6-133 Osaka (JP). 刀禰 宏司 (TONE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒655-0872 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17三青荘 Hyogo (JP). 坂本 英之 (SAKAMOTO, Hideyuki) [JP/JP]; 〒676-0026 兵庫県高砂市高砂町沖浜町3-4-23 Hyogo (JP). 中西 靖 (NAKANISHI, Yasushi) [JP/JP]; 〒676-0026 兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-1-13 Hyogo (JP). 角倉 護

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THICKENER FOR THERMOPLASTIC POLYESTER RESIN, THERMOPLASTIC POLYESTER RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME, AND MOLDED OBJECT OBTAINED THEREFROM

(54) 発明の名称: 熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤およびそれを含む熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、ならびにそれからなる成形体

(57) Abstract: A hundred parts by weight of a thermoplastic polyester resin is compounded with 0.1 to 50 parts by weight of a thickener for thermoplastic polyester resins which comprises (a) 15 to 95 wt.% epoxidized alkyl (meth)acrylate, (b) 5 to 85 wt.% other alkyl (meth)acrylate, and (c) 0 to 80 wt.% other vinyl monomer copolymerizable with these and has a weight-average molecular weight of 1,000 to 400,000. Thus, the melt viscosity of the thermoplastic polyester resin can be efficiently heightened. The resultant composition stably has processability in extrusion molding, blow molding, and calendering, especially in extrusion molding for producing profile shapes, boards, pipes, etc., and can give a molded article having satisfactory surface properties.

(57) 要約: 熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、(a) エポキシ基含有アルキル(メタ)アクリレート15~95重量%、(b) その他のアルキル(メタ)アクリレート5~85重量%、および(c) これらと共重合可能なその他のビニル単量体0~80重量%からなる、重量平均分子量1000~40万の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤0.1~50重量部を配合する。これにより、熱可塑性ポリエステル樹脂の熔融粘度を効率的に向上させることができ、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、とくに異型やボード、パイプなどの押出成形において安定した加工性を発現し、かつ、表面性が良好な成形品が得られる。

WO 2004/039887 A1

明 細 書

熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤およびそれを含む
熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、ならびにそれからなる成形体

技術分野

本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂の押出成形、カレンダー成形、ブロー成形、インジェクション成形、とくに異型やボード、パイプなどの押出成形における成形加工性改良のための熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤、および、それを含む成形加工性に優れた熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に関する。さらに、本発明は、それらからなる成形体に関する。

背景技術

熱可塑性ポリエステル樹脂は、透明性、機械的特性、ガスバリアー性、耐熱性などの物理的性質、耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性などの化学的性質、経済性および再利用性に優れたポリマーであり、ボトルなどの包装材料を中心に種々の分野で広く利用されている。とくに最近、その表面性を活かし、シート、フィルム、異形押出成形などの押出成形用途への検討がなされている。

一方、熱可塑性ポリエステル樹脂のうち、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートなどの結晶性熱可塑性ポリエステル樹脂は、一般に熔融粘度の温度依存性が大きく、融点以上の温度領域で実施される射出成形、押出成形などの熔融加工では熔融粘度が低く、加工性の点で不利である。

そこで、熱可塑性ポリエステル樹脂の成形加工性の向上を目的として、

従来から、これらの樹脂と相溶性を有する共重合体を溶融粘度調整剤として配合する検討がなされてきた。

たとえば、熱可塑性樹脂に対して、重量平均分子量が50万以上であり、特定の（メタ）アクリル酸エステルからなる共重合体を配合する方法（特開平1-268761号公報参照）、熱可塑性ポリエステル樹脂に対して、重量平均分子量が100万～400万であり、スチレン、グリシジルメタクリレート、（メタ）アクリル酸エステルからなる共重合体を配合する方法（特開平6-41376号公報参照）、ポリエチレンテレフタレートに対して、5重量%以上のグリシジルメタクリレートを含むビニル系共重合体を配合する方法（特開昭62-187756号公報参照）が開発されている。しかしながら、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の溶融粘度の飛躍的な増大は認められず、ボードや異型、パイプなどの押出成形において安定した成形性を十分に確保することができなかった。

また、重量平均分子量900以上のポリグリシジルメタクリレートを添加する方法（特開昭62-149746号公報参照）が開発されている。しかしながら、溶融粘度の飛躍的な増大は認められるものの、得られた成形体の収縮や光沢不足などの悪影響が認められた。

そのため、押出成形において、引き取り不良、肉厚の不均一性などの寸法精度不良などに対する成形加工性改善、および成形品の収縮、光沢不足、表面荒れなどに対する表面性改善が強く望まれていた。

発明の開示

したがって、本発明は、熱可塑性ポリエステルの溶融粘度を飛躍的に増大させ、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、とくに難度が高い異型やボード、パイプなどの押出成形において、安定した押出成形を可能にし、かつ表面性が優れた成形体を得るための熱可塑性ポリエステル樹脂

用増粘剤およびそれを含む熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、ならびにそれらからなる成形体を得ることを課題とする。

本発明者らは、前記実状に基づき鋭意検討を行なった結果、特定の種類および量の単量体混合物を、特定範囲の重量平均分子量になるように重合させ、得られる共重合体を、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤として用いることにより、従来技術には見られない飛躍的な増粘効果が得られ、前記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、

(a) エポキシ基含有アルキル(メタ)アクリレート15～95重量%、
(b) その他のアルキル(メタ)アクリレート5～85重量%、および
(c) これらと共重合可能なその他のビニル単量体0～80重量%からなり、重量平均分子量が1000～40万である熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤に関する。

また、本発明は、可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、前記熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤0.1～50重量部含有する熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に関する。

さらに、前記熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる成形体および前記熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を押出成形して得られる成形体に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤は、(a) エポキシ基含有アルキル(メタ)アクリレート15～95重量%、(b) その他のアルキル(メタ)アクリレート5～85重量%、および(c) これらと共重合可能なその他のビニル単量体0～80重量%からなり、かつ、重量平均分子量が1000～40万であることで、熱可塑性ポリエステルの溶融粘度を異型、ボード、パイプなどの押出成形が可能なレベルまで向上させる

ことができる。

エポキシ基含有アルキル（メタ）アクリレート（a）の具体例としては、たとえば、グリシジルアクリレートなどのエポキシ基含有アクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有メタクリレートなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

エポキシ基含有アルキル（メタ）アクリレート（a）の含有量は、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤中に15～95重量%であり、好ましくは20～95重量%、より好ましくは30～95重量%である。含有量が、15重量%未満の場合には、熔融粘度を十分に増大できず、安定した加工性が得られない傾向があり、95重量%を超える場合には、熔融粘度が高すぎ、得られる成形体が収縮したり光沢が失われる傾向がある。

その他のアルキル（メタ）アクリレート（b）の具体例としては、たとえば、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルアクリレートなどのアルキル基の炭素数1～8のアルキルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルメタクリレートなどのアルキル基の炭素数1～8のアルキルメタクリレートがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

その他のアルキル（メタ）アクリレート（b）の含有量は、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤中に5～85重量%であり、好ましくは5～80重量%、より好ましくは5～70重量%である。含有量が、この範囲をはずれると、熔融粘度を十分に増大できず、安定した加工性が得られない傾向がある。

エポキシ基含有アルキル（メタ）アクリレートとアルキル（メタ）アクリレートに共重合可能なその他のビニル単量体（c）の具体例としては、

たとえば、スチレンや α -メチルスチレン、クロロスチレンなどの芳香族ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

その他のビニル単量体(c)の含有量は、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤中に0~80重量%であり、好ましくは0~75重量%、より好ましくは0~65重量%である。含有量が、80重量%を超える場合には、熔融粘度を十分に増大できず、安定した加工性が得られない傾向がある。

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の重量平均分子量は、1000~40万であり、好ましくは1000~20万であり、より好ましくは1000~10万である。重量平均分子量が1000未満では、重合後のラテックスからパウダーを得ることが困難になる傾向があり、重量平均分子量が40万を超えると、熱可塑性ポリエステル樹脂への分散性が低下するために十分な増粘効果が得られない傾向がある。

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の製造方法は、とくに限定されるものではなく、たとえば懸濁重合、乳化重合などの方法で製造することができるが、これらの中でも乳化重合が好ましい。

乳化重合法によって製造する場合、単量体混合物を適当な媒体、乳化剤、連鎖移動剤および重合開始剤などの存在下で乳化重合させるとよい。

前記乳化重合で使用される媒体は、通常、水である。

前記乳化剤としては、公知のものが使用される。たとえば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、スルホコハク酸ジエステル塩などのアニオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどの非イオン系界面活性剤などがあげられる。

前記重合開始剤としては、とくに限定はないが、水溶性や油溶性の重合

開始剤などが使用される。たとえば、通常の過硫酸塩などの無機重合開始剤、または有機過酸化物、アゾ化合物などを単独で用いてもよく、これらの開始剤化合物と亜硫酸塩、チオ硫酸塩、第一金属塩、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートなどを組み合わせて、レドックス系で用いてもよい。好ましい過硫酸塩としては、たとえば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどがあげられ、また、好ましい有機過酸化物としては、たとえば、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどがあげられる。

前記連鎖移動剤としては、とくに限定はないが、たとえば、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-デシルメルカプタン、*n*-デシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、2-エチルヘキシルチオグリコレートなどのアルキルエステルメルカプタンなどが使用され得る。

前記重合反応時の温度や時間などもとくに限定はなく、使用目的に応じて所望の重量平均分子量になるように適宜調整すればよい。

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤は、1段重合体であってもよく、または2段および3段重合体などの多段重合体であってもよい。2段重合で重合を行なう場合は、2段目以降の単量体の添加にあたって、1段目の重合が完結していることを確認して添加することにより、1段目の単量体と混合することなく、2段目の重合を行なうことができる。

このようにして得られる重合体ラテックス中の粒子は、通常、平均粒子径が100～3000Å程度であり、通常の電解質の添加による塩析、凝析や熱風中に噴霧、乾燥させることにより、ラテックスから取り出される。また、必要に応じて、通常の方法により洗浄、脱水、乾燥などが行なわれる。

本発明で使用される熱可塑性ポリエステル樹脂としては、芳香族ジカルボン酸成分とジオール成分を重縮合させて得られる樹脂があげられる。ジカルボン酸としてはテレフタル酸またはそのアルキルエステルを主成分とする芳香族ジカルボン酸があげられ、ジオールとしてはアルキレングリコールを主成分とするジオールがあげられる。

前記熱可塑性ポリエステル樹脂としては、とくに限定はなく、従来から使用されているポリエステル樹脂や、リサイクルして得られたポリエステル樹脂を使用することができる。たとえば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサントレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの芳香族ポリエステル、また、ポリ（エチレンーコー 1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート）などのPETG（グリコール変性ポリエチレンテレフタレート）などの芳香族コポリエステルなどがあげられる。

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物中の熱可塑性ポリエステル樹脂と熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤との配合割合は、幅広く採用できるが、熱可塑性ポリエステル樹脂 100 重量部に対して熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤 0.1～50 重量部であることが好ましく、より好ましくは 2～30 重量部、さらに好ましくは 2～10 重量部である。熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の配合量が、0.1 重量部未満では、熔融粘度を十分に増大できない傾向があり、安定した加工性が得られない傾向がある。また、50 重量部を超えると、熔融粘度が高すぎ、得られる成形体は収縮したり、その光沢が失われる傾向がある。

本発明の樹脂組成物を製造する方法としては、とくに限定はなく、公知の方法を採用することができる。たとえば、熱可塑性ポリエステル樹脂および熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤を、予めヘンシェルミキサー、タンブラーなどを用いて混合したのち、単軸押出機、二軸押出機、バンバ

リーミキサー、加熱ロールなどを用いて溶融混練することにより樹脂組成物を得る方法などを採用することができる。

予め、前記熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、前記熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤を、50重量部を超える範囲で混合した高濃度のマスタッチを製造しておき、実際の成形加工時に、0.1～50重量部の範囲の所望の添加量になるように、前記マスタッチを熱可塑性ポリエステル樹脂と混合、希釈して使用してもよい。

さらに、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて展着剤、滑剤、耐衝撃改質剤、可塑剤、着色剤、および発泡剤などの他の添加剤を単独または2種以上を組合せて添加してもよい。

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物から成形体を得る方法は、とくに限定されるものではなく、一般に用いられている成形法、たとえば、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などが適用でき、溶融加工時のより高い溶融粘度が要求される押出成形法においても、安定した加工性を発現し、かつ、表面性が良好な成形品が得られる。

以下、実施例および比較例に基づき、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下の記載において、「部」は、「重量部」を示す。なお、グリシジルメタクリレートはGMA、グリシジルアクリレートはGA、メチルメタクリレートはMMA、ブチルアクリレートはBA、ブチルメタクリレートはBMA、スチレンはST、アクリロニトリルはAN、エチレンはET、酢酸ビニルはVA、tert-ブチルメルカプタンはTDMと略す。

以下の実施例および比較例で用いた評価方法を、以下にまとめて示す。

(重合転化率の測定)

次式により重合転化率を算出する。

重合転化率(%) = 重合生成量 / 単量体仕込量 × 100

(重量平均分子量の測定)

重量平均分子量は、ポリメチルメタクリレートを基準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求める。

(ペレットの作製)

140℃で5時間乾燥したポリエチレンテレフタレート（三菱化学株式会社製、NOVAPLEX GM-330、固有粘度値；0.65）100部と、重合体試料5部の混合物を、日本製鋼所株式会社製44mm二軸押出機（TEX44）を用いて、以下の条件（シリンダ温度、スクリュウ回転数、吐出量、ダイス径）で熔融混練し、ペレットを作製する。

シリンダ温度：C1=230℃、C2=240℃、C3=240℃、

C4=250℃、C5=260℃、C6=260℃、

ダイス=270℃

スクリュウ回転数：100rpm

吐出量：20kg/時間

ダイス径：3mmφ

(成形体表面の光沢の評価)

成形体表面の光沢は、押出成形により得られる平板状の成形体の表面を、光沢計（ガードナー社製、マイクログロス60°）を使用し、入射角および受光角を60°にて測定する。この光沢値を、成形体の表面性の指標とする。

(耐ドロウダウン性の評価)

東洋精機株式会社製20mm単軸押出機に、前記ペレットを用いて以下の条件（シリンダ温度、スクリュウ回転数、吐出量）にて押出成形し、ダイ出口から吐出する熔融樹脂を引取り、樹脂が自重に耐えられなくなって、ドロウダウンし始める際の樹脂の長さを測定する。この引取り距離を押出成形の引取り容易性の指標として、耐ドロウダウン性を評価する。

押出成形条件は、以下のとおりである。

シリンダ温度：C 1 = 2 5 0℃、C 2 = 2 7 0℃、C 3 = 2 7 0℃、

 ダイス = 2 5 0℃

スクリー回転数：5 0 r p m

吐出量：3 k g / 時間

ダイス径：5 mm φ

(実施例 1)

攪拌機および冷却器付きの 8 リットル反応容器に、蒸留水 2 0 0 部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 0. 5 部を入れた。次いで容器内をチッ素で置換したのち、攪拌しながら反応容器を 7 0℃に昇温した。次いで過硫酸カリウム 0. 2 部を添加し 1 5 分間攪拌したのち、GMA 1 5 部、MMA 6 0 部、BA 1 5 部、および TDM 1. 0 部の混合物を 4 時間にわたって連続添加した。添加終了 1 時間後に、MMA 3 部、BA 7 部を 1 時間にわたって連続添加し、添加終了後更に 1 時間攪拌し、そののち冷却して、ラテックスを得た。重合転化率は 9 9. 8 %であった。

得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、9 0℃まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過し、得られた共重合体の脱水ケーキを水洗し、平行流乾燥機により 5 0℃で 1 5 時間乾燥させて白色粉末状の 2 段重合体試料 (1) を得た。

(実施例 2 ~ 5)

連鎖移動剤である TDM の添加量を 1. 0 部として得られる重量平均分子量を 5 0 0 0 0 程度に調整し、表 1 に示したように GMA、MMA および BA の組成比を変更したほかは、実施例 1 と同様の方法により 2 段重合体である試料 (2) ~ (5) を得た。

(実施例 6)

攪拌機および冷却器付きの 8 リットル反応容器に、蒸留水 2 0 0 部、ジ

オクチルスルホコハク酸ナトリウム 0.5 部を入れた。次いで容器内をチッ素で置換したのち、攪拌しながら反応容器を 70℃ に昇温した。次いで過硫酸カリウム 0.2 部を添加し 15 分間攪拌したのち、GMA 90 部、MMA 3 部、BA 7 部および TDM 1.0 部の混合物を 4.5 時間にわたって連続添加し、添加終了後更に 1 時間攪拌し、そののち冷却して、ラテックスを得た。重合転化率は 99.4% であった。

得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、90℃ まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過し、得られた共重合体の脱水ケーキを水洗し、平行流乾燥機により 50℃ で 15 時間乾燥させて白色粉末状の 1 段重合体試料 (6) を得た。

(比較例 1 ~ 5)

連鎖移動剤である TDM の添加量を 1.0 部として得られる重量平均分子量を 50000 程度に調整し、表 1 に示したように GMA、MMA および BA の組成比を変更したほかは、実施例 1 と同様の方法により 2 段重合体である試料 (7) ~ (10) を得た。また、実施例 6 と同様の方法により 1 段重合体である試料 (11) を得た。

得られた試料 (1) ~ (11) を用いて、耐ドロダウン性および成形体の表面光沢の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

表 1

実施例番号	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
重合体試料番号	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
組成部	1 段目単量体 混合物	15 60 15	20 56 14	40 40 10	65 20 5	90 — —	1.5 70.8 17.7	5 68 17	10 64 16	12 62 16	100 — —
	2 段目単量体 混合物	3 7	3 7	3 7	3 7	— —	3 7	3 7	3 7	3 7	— —
	連鎖移動剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合転化率 (%)	99.8	99.2	99.4	99.3	99.3	99.4	99.3	99.8	99.6	99.5	99.1
重合体の 重量平均分子量	50000	51000	52000	49000	51000	51000	53000	50000	52000	51000	50000
耐ドローダウン性 (cm)	30	31	35	37	30	30	8	10	13	15	25
成形体の表面光沢 (%)	93.1	92.4	91.2	89.4	92.7	93.1	—	—	—	—	38.0

評価結果

表1の結果により、試料(1)～(6)のように単量体混合物におけるGMA組成比が15～95重量%の範囲内である実施例1～6では、良好な耐ドロダウン性および成形体の表面光沢を有する組成物が得られることがわかる。一方、GMAが15重量%より少ない試料(7)～(10)を用いた比較例1～4では、耐ドロダウン性が低下することがわかる。また、GMA組成比が95重量%より多い試料(11)を用いた比較例5では、成形体の表面光沢がわるくなることがわかる。

(実施例7～11および比較例6～10)

連鎖移動剤であるTDMの添加量を0.5部とし、得られる重量平均分子量を150000程度に調整し、表2に示したようにGMA、MMAおよびBAの組成比を変更したほかは、実施例1と同様の方法により2段重合体である試料(12)～(20)を得た。また、実施例6と同様の方法により1段重合体である試料(21)を得た。得られた試料を用いて耐ドロダウン性および成形体の表面光沢の評価を行なった。結果を表2に示す。

表 2

実施例番号	実施例 7	実施例 (13)	実施例 (14)	実施例 (15)	実施例 (16)	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
重合体試料番号	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)
組成(部)	1 段目単量体 混合物	GMA 15 MMA 60 BA 15	40 56 14	65 20 5	90 — —	1.5 70.8 17.7	5 68 17	10 64 16	12 62 16	100 — —
	2 段目単量体 混合物	MMA 3 BA 7	3 7	3 7	3 7	3 7	3 7	3 7	3 7	— —
	連鎖移動剤	TDM 0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
評価値結	重合転化率 (%)	99.7	99.8	99.7	99.6	99.7	99.6	99.8	99.7	99.7
	重合体の 重量平均分子量	149000	150000	151000	151000	150000	149000	152000	154000	149000
	耐ドローダウン性 (cm)	26	26	27	26	8	8	8	9	25
成形体の表面光沢 (%)	94.6	95.2	94.5	95.0	94.8	—	—	—	—	38.3

表2の結果により、試料(12)～(16)のように単量体混合物におけるGMA組成比が15～95重量%の範囲内である実施例7～11では、良好な耐ドロダウン性および成形体の表面光沢を有する組成物が得られることがわかる。一方、GMA組成比が15重量%より少ない試料(17)～(20)を用いた比較例6～9では、耐ドロダウン性が低下することがわかる。また、GMA組成比が本95重量%より多い試料(21)を用いた比較例10では、成形体の表面光沢がわるくなることがわかる。(実施例12～16および比較例11～15)

連鎖移動剤であるTDMの添加量を20部として得られる重量平均分子量を5000～6000程度に調整し、表3に示したようにGMA、MMAおよびBAの組成比を変更したほかは、実施例1と同様の方法により2段重合体である試料(22)～(30)を得た。また、実施例6と同様の方法により1段重合体である試料(31)を得た。得られた試料を用いて耐ドロダウン性および成形体の表面光沢の評価を行なった。結果を表3に示す。

表 3

実施例番号		実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15
重合体試料番号		(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)	(31)
組成(部)	1 段目単量体 混合物	GMA 15 MMA 60 BA 15	20 56 14	40 40 10	65 20 5	90 — —	1.5 70.8 17.7	5 68 17	10 64 16	12 62 16	100 — —
	2 段目単量体 混合物	MMA 3 BA 7	3 7	3 7	3 7	3 7	3 7	3 7	3 7	3 7	— —
	連鎖移動剤	TDM 20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
重合転化率 (%)		99.1	99.2	99.3	99.4	99.3	99.4	99.3	99.1	99.2	99.6
重合体の 重量平均分子量		5000	5000	6000	5000	5000	6000	5000	6000	5000	5000
耐ドローダウン性 (cm)		45	50	110	130	170	8	8	9	9	65
成形体の表面光沢 (%)		84.2	82.4	81.1	80.4	60.7	—	—	—	—	37.8

表3の結果より、試料(22)～(26)のように単量体混合物におけるGMA組成比が15～95重量%の範囲内である実施例12～16では、良好な耐ドロダウン性および成形体の表面光沢を有する組成物が得られることがわかる。一方、GMA組成比が15重量%より少ない試料(27)～(30)を用いた比較例11～14では、耐ドロダウン性が低下することがわかる。また、GMA組成比が95重量%より多い試料(31)を用いた比較例15では、成形体の表面性がわるくなることがわかる。(実施例17～20および比較例16～18)

GMAを20部、および90部に固定し、表4に示すように連鎖移動剤TDMの添加量を変更したほかは、実施例1と同様の方法により、重量平均分子量の異なる試料(32)～(38)を得た。得られた試料を用いて耐ドロダウン性および成形体の表面光沢の評価を行なった。結果を表4に示す。

表 4

実施例番号	実施例 17	実施例 18	実施例 (32)	実施例 (33)	実施例 (34)	実施例 (35)	比較例 16	比較例 17	比較例 (38)
重合体試料番号									
組成(部)	1 段目単量体 混合物	GMA	20	20	90	90	20	90	20
		MMA	56	56	—	—	56	—	56
		BA	14	14	—	—	14	—	14
組成(部)	2 段目単量体 混合物	MMA	3	3	3	3	3	3	3
		BA	7	7	7	7	7	7	7
連鎖移動剤	TDM	10	0.05	0.05	20	0.05	30	0.02	0
重合転化率 (%)	99.4	99.7	99.7	99.6	99.7	99.7	99.3	99.7	99.6
重合体の重量平均分子量	23000	380000	380000	22000	380000	495000	900	2130000	2130000
耐ドローダウン性 (cm)	37	22	40	23	19	14	—	—	—
成形体の表面光沢 (%)	88.0	96.6	84.2	95.7	—	—	—	—	—

表4の結果より、試料(32)～(35)のように単量体混合物の重量平均分子量が1000～40万の範囲内である実施例17～20では、良好な耐ドロダウン性および成形体の表面光沢を有する組成物が得られることがわかる。一方、重量平均分子量が40万より高い試料(37)、(38)を用いた比較例17～18では、耐ドロダウン性が低下することがわかる。また、重量平均分子量が1000よりも低い試料(36)を用いた比較例16では、重合後のラテックスを塩析凝固する際に、重合媒体である水と分離することができなかったため、評価することができなかった。

(実施例21～26)

エポキシ基含有アルキル(メタ)アクリレートを40部に固定し、表5に示すように単量体の種類および量に置き換えたほかは、実施例1と同様の方法により試料(39)～(44)を得た。得られた試料を用いて、耐ドロダウン性および成形体の表面光沢の評価を行なった。結果を表5に示す。

表 5

実施例番号	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26
重合体試料番号	(39)	(40)	(41)	(42)	(43)	(44)
組成(部)	GMA	40	40	40	40	40
	GA	40	—	—	—	—
	MMA	40	45	40	—	50
	BA	10	5	—	—	—
	BMA	—	—	—	—	—
1 段目単量体 混合物	ST	—	—	10	25	—
	AN	—	—	—	25	—
2 段目単量体 混合物	MMA	3	3	3	3	3
	BA	7	7	7	7	7
連鎖移動剤	TDM	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合転化率 (%)	99.8	99.7	99.7	99.8	99.4	99.7
重合体の重量平均分子量	53000	55000	52000	50000	50000	49000
耐ドローダウン性 (cm)	34	35	34	29	28	32
成形体の表面光沢 (%)	90.2	89.8	90.1	94.0	93.1	91.0
評価値結						

表5の結果より、試料(39)～(44)のように単量体の種類およびその量が本発明の範囲内である実施例21～26では、良好な耐ドロダウン性および成形体の表面光沢を有する組成物が得られることがわかる。

(実施例27～30および比較例19～23)

連鎖移動剤であるTDMの添加量を1.0部として得られる重量平均分子量を50000程度に調整し、表6に示したように単量体の種類および量を置き換えたほかは、実施例6と同様の方法により1段重合体試料(45)～(53)を得た。得られた試料を用いて、耐ドロダウン性および成形体の表面光沢の評価を行なった。結果を表6に示す。

表 6

実施例番号		実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	比較例 19	比較例 20	比較例 21	比較例 22	比較例 23
重合体試料番号		(45)	(46)	(47)	(48)	(49)	(50)	(51)	(52)	(53)
組成(部)	GMA	18	18	18	18	18	18	18	40	90
	MMA	3	3	45	75	—	—	—	—	—
	BA	7	7	7	7	—	—	—	—	—
	ST	72	—	30	—	—	—	41	60	10
	AN	—	72	—	—	—	—	41	—	—
	ET	—	—	—	—	82	72	—	—	—
	VA	—	—	—	—	—	10	—	—	—
連鎖移動剤		TDM	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合転化率 (%)		99.2	99.4	99.7	99.7	99.3	99.2	99.6	99.2	99.1
重合体の重量平均分子量		52000	53000	53000	51000	49000	49000	49000	49000	48000
耐ドローダウン性 (cm)		26	25	31	31	12	13	13	20	24
成形体の表面光沢 (%)		95.0	95.8	92.4	92.6	—	—	—	—	—

評価結果

表6の結果により、エポキシ基含有アルキル（メタ）アクリレート以外のアルキル（メタ）アクリレート（b）の量が5～85重量%の範囲内である試料（45）～（48）を用いた実施例27～30では、良好な耐ドロダウン性および成形体の表面光沢を有する組成物が得られることがわかる。一方、エポキシ基含有アルキル（メタ）アクリレート以外のアルキル（メタ）アクリレート（b）の量が5重量%よりも少ない試料（49）～（53）を用いた比較例19～23では、耐ドロダウン性が低下することがわかる。

（実施例31～36、比較例24～25、および参考例1）

前記ペレットの作製方法において、熱可塑性ポリエステル樹脂100部と重合体試料5重量部をブレンドするかわりに、実施例3で得られた試料（3）を、表7に示した配合比率で熱可塑性ポリエステル樹脂とブレンドし、耐ドロダウン性および成形体の表面光沢の評価を行なった。参考例1として、試料を全く添加しないときの評価も行なった。結果を表7に示す。

表 7

実施例番号	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	比較例 24	比較例 25	参考例 1
重合体試料番号	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)
重合体試料添加量 (部)	0.3	3	8	15	20	45	0.05	60	0
耐ドローダウン性 (cm)	25	30	50	72	85	110	8	130	7
評価結果 成形体の表面光沢 (%)	96.9	91.0	88.0	82.3	78.8	68.9	—	38.5	—

表 7 の結果より、重合体試料の配合比率が 0.1 ～ 50 部の範囲内である実施例 31 ～ 36 では、良好な耐ドロダウン性および成形体の表面光沢を有する組成物が得られることがわかる。一方、重合体試料の配合比率が 0.1 部よりも少ない比較例 24 では、十分な耐ドロダウン性が得られないことがわかる。また、添加量が 50 部よりも多い比較例 24 では、成形体の表面光沢が悪化することがわかる。

産業上の利用可能性

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤は、熱可塑性ポリエステル樹脂の熔融粘度を飛躍的に増大させることができる。この熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤を含む熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、とくに難度の高い異型やボード、パイプなどの押出成形において安定した加工を可能とし、得られる成形品の表面性も改善される。

請求の範囲

1. (a) エポキシ基含有アルキル(メタ)アクリレート15～95重量%、(b) その他のアルキル(メタ)アクリレート5～85重量%、および(c) これらと共重合可能なその他のビニル単量体0～80重量%からなり、重量平均分子量が1000～40万である熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。
2. 熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、請求の範囲第1項記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤0.1～50重量部含有する熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。
3. 請求の範囲第2項記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる成形体。
4. 請求の範囲第2項記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を押出成形して得られる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13761

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08L67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C08L67/00-67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-98145 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Column 1, lines 2 to 31; column 5, lines 12 to 38 (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 November, 2003 (13.11.03)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L 67/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L 67/00- 67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-98145 A (株式会社日本触媒) 2001. 04. 10、第1欄第2-31行、第5欄第12-38 行 (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
13. 11. 03

国際調査報告の発送日

13. 11. 03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森川 聡



4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456